

(51)Int.Cl.⁵
H 0 1 M 4/86識別記号 庁内整理番号
T 9062-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全7頁)

(21)出願番号

特願平3-87351

(22)出願日

平成3年(1991)3月28日

(71)出願人 000004064

日本碍子株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号

(72)発明者 清家 捷二

愛知県名古屋市緑区太子2丁目167番地の
1

(72)発明者 山田 裕丈

愛知県名古屋市昭和区川名山町1丁目66番
地

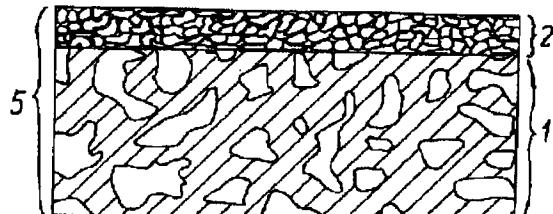
(74)代理人 弁理士 杉村 晓秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 固体電解質燃料電池用空気電極及びこれを有する固体電解質燃料電池

(57)【要約】

【目的】 空気電極－固体電解質膜－酸化剤の接する三相界面への酸化剤供給量を多くし、また三相界面の個数と面積とを増大させ、かつ空気電極における電気抵抗も少なくして単電池の出力を増大させることである。

【構成】 空気電極5が第一層1と第二層2とからなる。第一層1の開気孔率が25%～57%であり、第一層1の気孔径が $2.5\mu m$ ～ $12\mu m$ であり、第一層1の比抵抗が $0.22\Omega \cdot cm$ 以下であり、第二層2の開気孔率が8%～24%であり、第二層2の気孔径が $0.2\mu m$ ～ $3\mu m$ であり、空気電極5の厚さに対する第二層2の厚さの比率が2%～28%であり、第一層1と第二層2との厚さの和が 0.7 ～ $3mm$ である。第一層1と第二層2との材質が、マンガン酸ランタン、マンガン酸カルシウム、ニッケル酸ランタン、コバルト酸ランタン及びクロム酸ランタンからなる群より選ばれたペロブスカイト構造体である。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質燃料電池の構成部分をなす固体電解質燃料電池用空気電極であって、この空気電極が第一層と第二層とからなり、前記第一層の開気孔率が25%～57%であり、第一層の気孔径が $2.5\mu\text{m}$ ～ $12\mu\text{m}$ であり、第一層の比抵抗が $0.22\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり、前記第二層の開気孔率が8%～24%であり、第二層の気孔径が $0.2\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ であり、前記空気電極の厚さに対する前記第二層の厚さの比率が2%～28%であり、前記第一層の厚さと前記第二層の厚さとの和が $0.7\sim3.0\text{mm}$ であり、かつこの第一層と第二層との材質が、マンガン酸ランタン、マンガン酸カルシウム、ニッケル酸ランタン、コバルト酸ランタン及びクロム酸ランタンからなる群より選ばれたペロブスカイト構造体であることを特徴とする、固体電解質燃料電池用空気電極。

【請求項2】 前記ペロブスカイト構造体が、ランタン原子又はカルシウム原子が化学量論的に一部欠損したペロブスカイト構造体である、請求項1記載の固体電解質燃料電池用空気電極。

【請求項3】 前記ペロブスカイト構造体に含まれる金属元素が、ストロンチウム、カルシウム、イットリウム、セリウム、イッテルビウム、亜鉛及びバリウムからなる群より選ばれた元素によって部分的に置換されている、請求項1記載の固体電解質燃料電池用空気電極。

【請求項4】 請求項1記載の固体電解質燃料電池用空気電極と、この空気電極の前記第二層の表面に形成された固体電解質膜と、この固体電解質膜の表面に形成された燃料電極膜とからなる固体電解質燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、固体電解質燃料電池用空気電極及びこれを有する固体電解質燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 最近、燃料電池が発電装置として注目されている。これは、燃料が有する化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる装置で、カルノーサイクルの制約を受けないため、本質的に高いエネルギー変換効率を有し、燃料の多様化が可能で（ナフサ、天然ガス、メタノール、石炭改質ガス、重油等）、低公害で、しかも発電効率が設備規模によって影響されず、極めて有望な技術である。特に、固体電解質燃料電池（SOFC）は、 1000°C の高温で作動するため電極反応が極めて活発で、高価な白金などの貴金属触媒を全く必要とせず、分極が小さく、出力電圧も比較的高いため、エネルギー変換効率が他の燃料電池にくらべ著しく高い。更に、構造材は全て固体から構成されるため、安定且つ長寿命である。

【0003】 SOFCにおいては、構成要素が固体であるため、様々な構成の単電池が提案されている。また、特に空気電極の材料としては、 $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ 系や $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ 系

2

等の導電性ペロブスカイト形酸化物が有望視されている。特に、 $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ 系材料は、反応性、熱膨脹率共に、ジニコニア固体電解質膜と相性が良い。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記のような空気電極材料は、燃料電極材料にくらべて電気抵抗が大きく、単電池の出力低下の原因となっている。特に、電流は薄い空気電極膜又は空気電極基体に沿って膜又は基体に平行に流れるので、全体として電気抵抗、電圧損失が非常に大きい。

【0005】 一方、空気電極の厚さをできる限り大きくして電気抵抗を減らすことも考えられる。しかし、空気電極の厚さを大きくすると、空気電極におけるガス拡散抵抗が非常に大きくなり、空気電極－固体電解質膜－酸化剤の接する三相界面への酸化剤供給量が著しく減少し、かえって単電池の出力が低下する。

【0006】 空気電極におけるガス拡散抵抗を減らし、酸化剤の透過性を向上させるためには、空気電極の開気孔率と気孔径とを大きくすることが考えられる。しかし、この場合は、空気電極－固体電解質膜－酸化剤の接する三相界面の個数や面積が著しく減少すると共に、また気孔率を大きくした場合は電極自体の抵抗が大きくなるので、やはり単電池の出力が低下する。

【0007】 本発明の課題は、空気電極－固体電解質膜－酸化剤の接する三相界面への酸化剤供給量を多くし、また三相界面の個数と面積とを増大させ、かつ空気電極における電気抵抗も少なくして単電池の出力を増大させることである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明は、固体電解質燃料電池の構成部分をなす固体電解質燃料電池用空気電極であって、この空気電極が第一層と第二層とからなり、前記第一層の開気孔率が25%～57%であり、第一層の気孔径が $2.5\mu\text{m}$ ～ $12\mu\text{m}$ であり、第一層の比抵抗が $0.22\Omega\cdot\text{cm}$ 以下であり、前記第二層の開気孔率が8%～24%であり、第二層の気孔径が $0.2\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ であり、前記空気電極の厚さに対する前記第二層の厚さの比率が2%～28%であり、前記第一層の厚さと前記第二層の厚さとの和が $0.7\sim3.0\text{mm}$ であり、かつこの第一層と第二層との材質が、マンガン酸ランタン、マンガン酸カルシウム、ニッケル酸ランタン、コバルト酸ランタン及びクロム酸ランタンからなる群より選ばれたペロブスカイト構造体であることを特徴とする、固体電解質燃料電池用空気電極に係るものである。

【0009】

【作用】 本発明者は、空気電極を二層構造とし、これら第一層と第二層にそれぞれ機能を振り分けることにより、前記の目的を達成した。具体的には、固体電解質膜に接する側を第二層とし、第二層の開気孔率を8%～24%とし、気孔径を $0.2\mu\text{m}$ ～ $3\mu\text{m}$ とした。これによ

り、第二層-固体電解質膜-酸化剤の接する三層界面の個数及び面積を増加させた。

【0010】また、空気電極の厚さに対する第二層の厚さの比率を28%以下としたので、相対的に緻密な第二層によってガス拡散抵抗が過度に大きくなることはない。またこれを2%以上としたので、三相界面を充分多く形成することができる。

【0011】また、第一層の開気孔率を25%以上とし、その気孔径を $2.5\mu\text{m}$ 以上としたのでガス拡散抵抗が非常に小さい。しかも第一層の開気孔率を57%以下とし、気孔径を $12\mu\text{m}$ 以下としているので、空気電極の機械的強度も大きい。更に、第一層の比抵抗を $0.22\Omega\cdot\text{cm}$ 以下としているので、空気電極全体の電気抵抗を小さくし、電圧損失を小さく抑えることができる。

【0012】そして、これらの各要素を組み合わせることで、単電池の出力を、実用上必要な出力値である0.90V以上とすることが可能になる。また、第一層の厚さと第二層の厚さとの和を $0.7\sim3.0\text{mm}$ の範囲にする必要があり、これにより単電池の出力を0.90V以上とすることができる。

【0013】図1は、本発明に係るSOFC(単電池)の一例を示す断面図である。空気電極5は、第一層1と第二層2との二層構造からなる。第二層2の表面に固体電解質膜3が形成され、その表面に燃料電極膜4が形成されている。この平板状SOFCの平面形状は、例えば正方形、長方形、円形等とする。また、本発明に係る空気電極を、いわゆる円筒型SOFC、モノリシック型SOFCに適用することもできる。

【0014】図1に示す空気電極5の微構造を、図2に模式的に示す。第一層1においては、互いに焼結している各粒子が比較的大きく、第二層2においては各粒子が比較的小さくなっている。第一層1において、焼結によって各粒子が互いに広い面積で接触し合っており、全体として連続的な骨格を形成している。こうした微構造であれば、第一層1において各粒子の接触面積が大きいので、第一層1における比抵抗が小さくなる。

【0015】固体電解質膜3はジルコニアで形成することが好ましく、イットリア、カルシア、マグネシア、セリヤで安定化又は部分安定化したジルコニアで形成することが更に好ましい。燃料電極膜4の材料としては、ニッケルジルコニアサーメット、コバルトジルコニアサーメット、クロムージルコニアサーメット等が好ましい。

【0016】

【実施例】図1に示す平板状SOFCを作製した。但し、この平板状SOFCの平面形状は正方形とし、寸法を $20\text{mm}\times20\text{mm}$ とし、空気電極5の厚さを 2mm とした。空気電極5の材質は、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ とした。

【0017】 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 原料を粉碎し、粒度調整をした後、増孔剤を添加、混合し、プレス成形し、焼成

して、第一層1を形成した。また、 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 原料を粉碎し、粒度調整をした後、所定の条件で第一層1の表面にプラズマ溶射して第二層2を形成した。 8mol イットリア安定化ジルコニア(8YSZ)からなる固体電解質膜3を、プラズマ溶射によって設けた。この厚さは $100\mu\text{m}$ とした。次いで、白金ペーストをハケによって塗布し、燃料電極膜4を形成した。

【0018】第一層の開気孔率、気孔径、比抵抗、第二層の開気孔率、気孔径及び第二層の厚さは、後述するよ10うにして調整した。本実施例では、燃料ガスとして水素を用い、酸化ガスとして空気を用いた。作業温度は 1000°C とした。

【0019】(実験1)まず、図3に示すように、第二層の開気孔率 $5\sim40\%$ で変化させ、出力電圧が 0.90V 以上となる範囲を調べた。ここで、第一層の開気孔率を40%、第一層の厚さの空気電極全体の厚さに対する比率を95%、第一層の気孔径を $8\mu\text{m}$ 、第二層の厚さの空気電極全体の厚さに対する比率を5%、第二層の気孔径を $1\mu\text{m}$ とした。この結果、第二層の開気孔率が $8\sim24\%$ の20範囲で、出力電圧が 0.90V 以上となった。また、第二層の開気孔率が15%のときに、出力電圧は最大(0.97V)となつた。

【0020】ただし、単電池の出力電圧は、 $250\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で測定した。この点は、後述する実験2~6でも同様である。また、第二層の開気孔率を変化させるための方法について述べる。第二層は、前述したようにプラズマ溶射によって形成した。そして、この際、図4に示すように、溶射ガンから第一層の表面までの距離(cm)を変化させることで、第二層の開気孔率を変化させた。また、この開気孔率は、SEMによる画像解析から求めた。プラズマ溶射時の出力は 35kW 、ガスの流量は、水素： $10\text{l}/\text{分}$ 、アルゴン $35\text{l}/\text{分}$ とした。プラズマ用の粒子として、平均粒径 $40\mu\text{m}$ の造粒粒子を用いた。

【0021】(実験2)図5に示すように、第二層の厚さの、空気電極の厚さに対する比率を $0\sim50\%$ の間で変化させ、出力電圧が 0.90V 以上となる範囲を調べた。ここで、第一層の開気孔率を40%、第一層の気孔径を $8\mu\text{m}$ 、第二層の開気孔率を15%、第二層の気孔径を $1\mu\text{m}$ とした。この結果、第二層の厚さの、空気電極の厚さに対する比率が $2\sim28\%$ の範囲で、出力電圧が 0.90V 以上となつた。また、第二層の厚さの比率が5%のときに、出力電圧は最大(0.97V)となつた。

【0022】第二層の厚さの比率を変化させるには、図6に示すように、プラズマ溶射の溶射バス回数を変化させて第二層の厚さを変化させた。かつ、これと共に、第一層を研磨することにより第一層の厚さを変化させ、空気電極全体の厚さが 2mm となるように調整した。ただし、プラズマ溶射時の出力は 35kW とし、ガス流量は、水素： $10\text{l}/\text{分}$ 、アルゴン $35\text{l}/\text{分}$ とした。溶射粒子の造粒粒子径は $40\mu\text{m}$ とし、プラズマ溶射ガンと第一層の表

面との距離を15cmとした。

【0023】(実験3)図7に示すように、第二層の気孔径を0~8μmの間で変化させ、出力電圧が0.90V以上となる範囲を調べた。ここで、第一層の開気孔率を40%、第一層の厚さの空気電極全体の厚さに対する比率を95%、第一層の気孔径を8μm、第二層の開気孔率を15%、第二層の厚さの空気電極全体の厚さに対する比率を5%とした。この結果、第二層の気孔径が0.2~3μmの範囲内で、出力電圧が0.90V以上となった。また、第二層の気孔径が1μmのときに、出力電圧が最大(0.97V)となつた。

【0024】第二層の気孔径を変化させるには、図8に示すように、プラズマ溶射用原料粒子の造粒粒子径を変化させた。ただし、プラズマ溶射時の出力を35kWとし、ガス流量は、水素：10l/min、アルゴン35l/minとした。プラズマ溶射ガンと第一層の表面との距離を15cmとした。

【0025】(実験4)図9に示すように、第一層の気孔径を1~14μmの間で変化させ、出力電圧が0.90V以上となる範囲を調べた。ここで、第一層の開気孔率を40%、第一層の厚さの空気電極全体の厚さに対する比率を95%、第二層の開気孔率を15%、第二層の厚さの空気電極全体の厚さに対する比率を5%、第二層の気孔径を1μmとした。この結果、第一層の気孔径が2.5μm以上の範囲で、出力電圧が0.90V以上となった。また、第一層の気孔径が8μm以上のときに、出力電圧が最大(0.97V)となつた。なお、第一層の気孔径が12μmを超えると、第一層の機械的強度が急激に低下した。

【0026】第一層の気孔径は、原料粒度を変更することによって調整した。即ち、原料を粉碎して粒度調整し、増孔剤(本例ではアクリルパウダー)を添加し、プレス成形し、焼成した。ここで、原料の粉碎後の粒度を図10に示すように変化させ、これによって第一層の気孔径を変化させた。この際、第一層の開気孔率を40%に固定するため、後記する範囲で焼成温度を変化させた。ただし、増孔剤量は4重量%とし、焼成温度は1250°C~1680°Cとした。

【0027】(実験5)図11に示すように、第一層の開気孔率を25~57μmの間で変化させ、出力電圧が0.90V以上となる範囲を調べた。ここで、第一層の厚さの空気電極全体の厚さに対する比率を95%、第一層の気孔径を8μm、第二層の開気孔率を15%、第二層の厚さの空気電極全体の厚さに対する比率を5%、第二層の気孔径を1μmとした。この結果、第一層の開気孔率が25~57%の範囲内で、出力電圧が0.90V以上となった。また、第一層の開気孔率が40%のときに、出力電圧が最大(0.97V)となつた。

【0028】ここで、第一層の開気孔率を変化させるためには、図12に示すように、プレス成形体の焼成温度を変化させた。ただし、増孔剤量は4重量%とし、プレス

成形前の造粒粒子径は13μmとした。

【0029】(実験6)図13に示すように、第一層の比抵抗を0.2~0.28Ω·cmの間で変化させ、出力電圧が0.90V以上となる範囲を調べた。ここで、第一層の開気孔率を40%、第一層の厚さの空気電極全体の厚さに対する比率を95%、第一層の気孔径を8μm、第二層の開気孔率を15%、第二層の厚さの空気電極全体の厚さに対する比率を5%、第二層の気孔径を1μmとした。この結果、第一層の比抵抗が0.22Ω·cm以下の範囲で、出力電圧が0.90V以上となつた。

【0030】第一層の比抵抗を変化させるには、図14に示すように、増孔剤(アクリルパウダー)の量を変化させた。これにより嵩密度を変化させ、焼成温度を1200~1680°Cの範囲内で変化させた。ただし、第一層の開気孔率は40%に固定した。焼成温度を変化させることにより、隣り合う粒子同士がつながっている部分(ネック)の成長の度合が異なり、隣り合う粒子の接触面積が変わるので、第一層の比抵抗がこれに応じて変化する。

【0031】なお、上記の例では、第一層の開気孔率、気孔径を相対的に大きくするために、第一層の原料粉末に増孔剤を添加した。しかし、まず板状のプレス成形体を作成し、このプレス成形体に孔開け加工を施すことによって、焼成後の第一層の開気孔率と気孔径とを調整してもよい。また、板状のプレス成形体を焼成し、この焼成体に孔開け加工を施すことによって、第一層の開気孔率と気孔径とを調整してもよい。

【0032】(実験7)第一層及び第二層の厚さの和と単電池の出力との関係について調べた。第一層の開気孔率を40%、第一層の厚さの空気電極全体の厚さに対する比率を95%、第一層の気孔径を8μm、第二層の開気孔率を15%、第二層の厚さの空気電極全体の厚さに対する比率を5%、第二層の気孔径を1μmとした。第二層の厚さの比率を変化させるには、プラズマ溶射の溶射パス回数を変化させた。かつ、これと共に、第一層を研磨することにより第一層の厚さを変化させ、第一層の厚さと第二層の厚さとの比率が一定となるように調整した。

【0033】そして、第一層の厚さ及び第二層の厚さの和を下記のように変化させ、それについて単電池の出力電圧を測定した。

厚さの和 (mm)	出力電圧 (V)
0.7	0.90
1.0	0.92
1.5	0.95
2.0	0.97
2.5	0.93
3.0	0.90
0.5	0.87
5.0	0.83

この結果から解るように、第一層の厚さと第二層の厚

7

さとの和を0.7~3.0mmとすることにより、実用上必要な出力電圧値である0.90V以上を得ることができる。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、以上述べてきたように、空気電極-固体電解質膜-酸化剤の接する三相界面への酸化剤供給量を多くし、また三相界面の個数と面積とを増大させ、かつ空気電極における電気抵抗も少なくて単電池の出力を増大させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のSOFCの一例を模式的に示す断面図である。

【図2】空気電極の好ましい微構造を示す模式図である。

【図3】第二層の開気孔率と出力電圧との関係を示すグラフである。

【図4】溶射ガンと第一層の表面との距離と、第二層の開気孔率との関係を示すグラフである。

【図5】第二層の厚さの空気電極全体の厚さに対する比率と、出力電圧との関係を示すグラフである。

【図6】プラズマ溶射パスの回数と、第二層の厚さとの関係を示すグラフである。

【図7】第二層の気孔径と出力電圧との関係を示すグラ

10

8

フである。

【図8】プラズマ溶射用原料の造粒粒子径と第二層の気孔径との関係を示すグラフである。

【図9】第一層の気孔径と出力電圧との関係を示すグラフである。

【図10】原料粒度と第一層の気孔径との関係を示すグラフである。

【図11】第一層の開気孔率と出力電圧との関係を示すグラフである。

【図12】焼成温度と第一層の開気孔率との関係を示すグラフである。

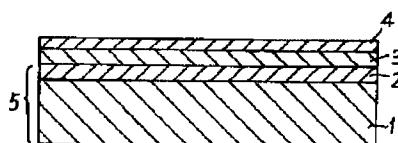
【図13】第一層の比抵抗と出力電圧との関係を示すグラフである。

【図14】増孔剂量と第一層の比抵抗との関係を示すグラフである。

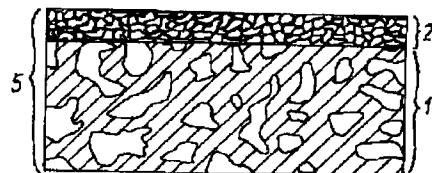
【符号の説明】

- 1 第一層
- 2 第二層
- 3 固体電解質膜
- 4 燃料電極膜
- 5 空気電極

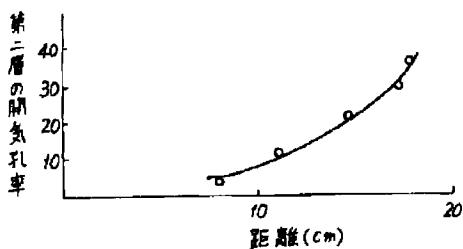
【図1】



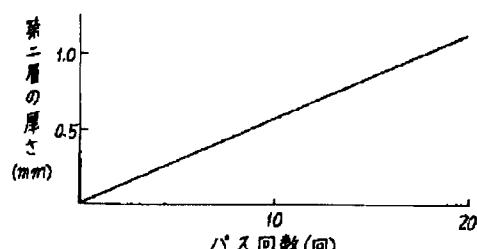
【図2】



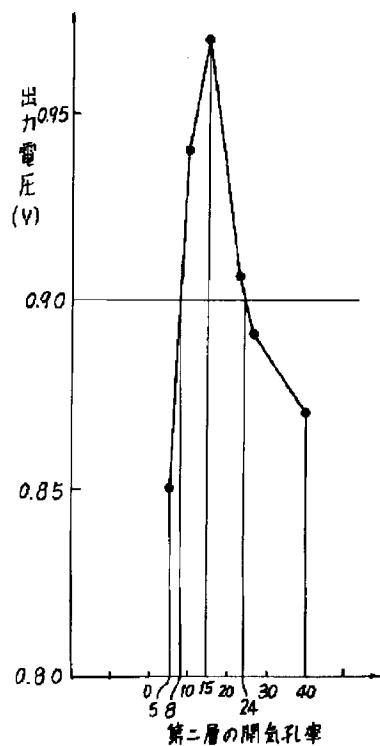
【図4】



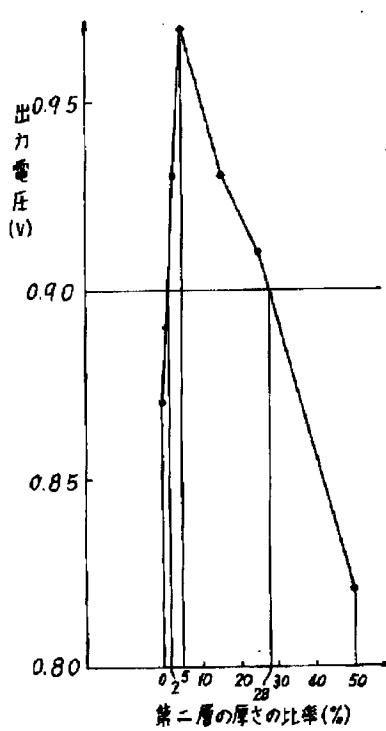
【図6】



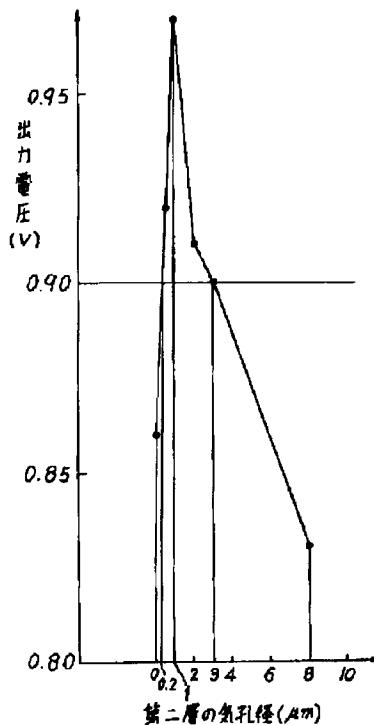
【図3】



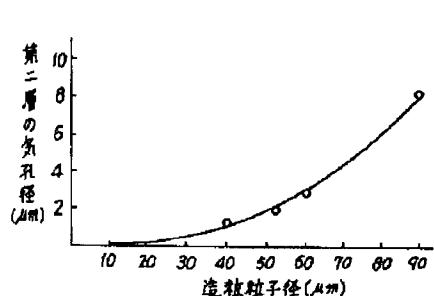
【図5】



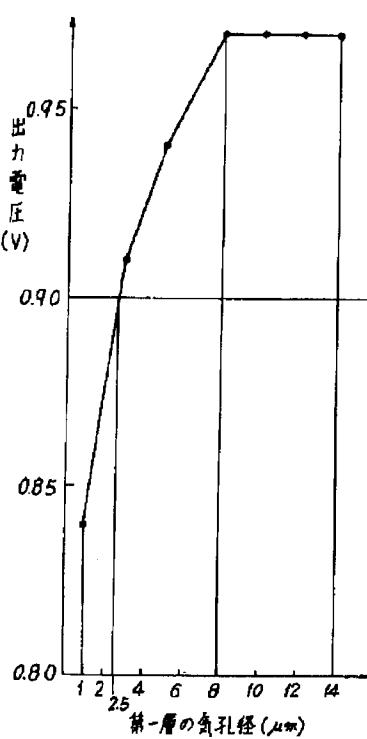
【図7】



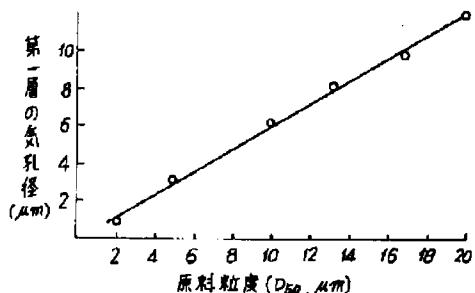
【図8】



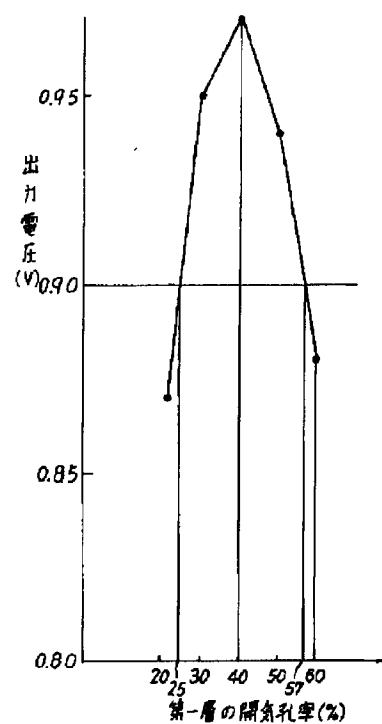
【図9】



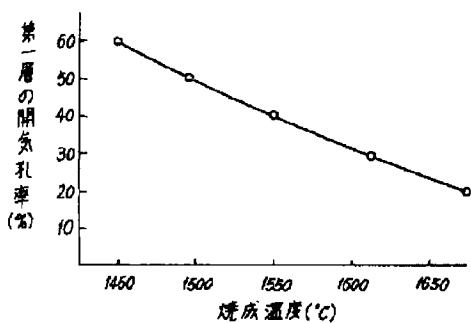
【図10】



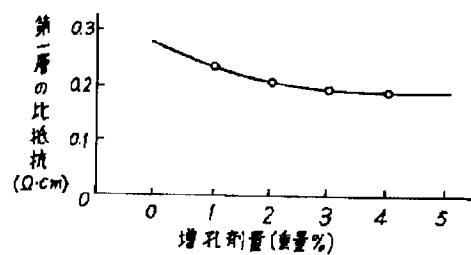
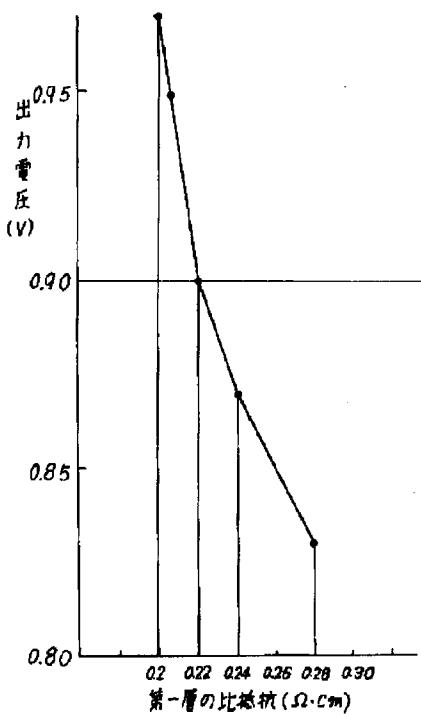
【図11】



【図12】



【図13】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-301369

(43)Date of publication of application : 23.10.1992

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

(21)Application number : 03-087351

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 28.03.1991

(72)Inventor : SEIKE SHOJI
YAMADA HIROTAKE

(54) AIR ELECTRODE FOR SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL AND SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL HAVING THE ELECTRODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase a cell output by increasing a supply amount of oxidizer to a three-phase interface in contact with an air electrode, solid electrolyte film and an oxidizer, and increasing a number of and an area of the three-phase interfaces, further decreasing electric resistance in the air electrode.

CONSTITUTION: An air electrode 5 is formed into a two-layer structure, and the first layer 1 is formed to set its opening porosity to 25 to 57%, porous size to 2.5 to 12 μ m and specific resistance to 0.22 Ω .cm or less. The second layer 2 is formed to set its opening porosity to 8 to 24%, porous size to 0.2 to 3 μ m and ratio of thickness to the air electrode to 2 to 28%. A sum of thickness of the first/second layers 1, 2 is set to 0.7 to 3.0mm, and a material of the layer is constituted of a perovskite structural unit selected from a group consisting of lanthanum manganate, calcium manganate, nickel acid lanthanum, cobalt acid lanthanum and lanthanum chromate.

